

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (10)

(11)Publication number : 62-260717

(43)Date of publication of application : 13.11.1987

(51)Int.Cl.

C01G 23/00

A61L 2/02

C09K 9/00

H01L 31/08

(21)Application number : 61-103009

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.1986

(72)Inventor : FUKUI HIROSHI
GOMIYO HIDEYUKI
KOYAMA JUNICHI

(54) OPTICAL SEMICONDUCTOR AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to obtain a white semiconductor safely usable for living goods, etc., by supporting a silica based film on the surface of a titanium oxide substrate.

CONSTITUTION: The surface of titanium oxide is coated with a silicon compound and fired to form a silica based film thereon and give the aimed optical semiconductor without problems in safety for the skin.

Since the color of the semiconductor is white, a large amount thereof can be blended in face powder and the activity is hardly deteriorated with time. The above-mentioned optical semiconductor is produced by putting, e.g. given amounts of fine titanium oxide particles and tetrahydrotetramethylcyclotetrasiloxane into separate small containers and allowing the small containers to stand in a hermetically sealed container at room temperature. The resultant fine titanium oxide particles treated with the silicone are then fired in an electric furnace in the absence of air under given condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-260717

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月13日

C 01 G 23/00
A 61 L 2/02
C 09 K 9/00
H 01 L 31/08

7202-4G
6779-4C
Z-6755-4H
A-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 光半導体およびその製法

⑯ 特 願 昭61-103009

⑰ 出 願 昭61(1986)5月7日

⑱ 発 明 者 福 井 寛 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑲ 発 明 者 五 明 秀 之 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑳ 発 明 者 小 山 純 一 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
㉑ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
㉒ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

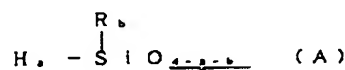
1. 発明の名称

光半導体およびその製法

2. 特許請求の範囲

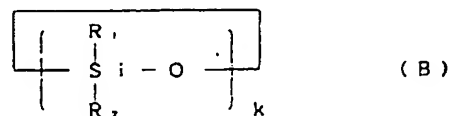
- 酸化チタン基材の表面にシリカ系皮膜を担持してなる光半導体。
- 酸化チタン基材が粒子径 0.008~10 μ の微粒子である特許請求の範囲第1項記載の光半導体。
- 酸化チタン基材が低次酸化チタン、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトまたはその混合物からなる特許請求の範囲第1項記載の光半導体。
- シリカ系皮膜がケイ素・チタン複合酸化物である特許請求の範囲第1項記載の光半導体。
- シリカ系皮膜が炭化ケイ素を含む特許請求の範囲第1項記載の光半導体。
- 酸化チタン基材の表面にケイ素化合物を被覆した後に焼成することにより前記基材の表面にシリカ系皮膜を形成することからなる光半導体の製法。

7. ケイ素化合物として、式

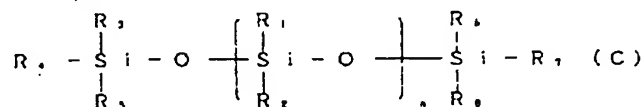


(式中、Rは一価の有機基であり、aは1または2であり、そしてbは0、1または2であるが、但しaとbとの和は3を越えないものとする)
で示される単位少なくとも1個を1分子中に有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用する特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. ケイ素化合物として、式



または式



(上記各式中、R₁ ~ R₂ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリ-

ル基であり、 k および n はそれぞれ正の整数であるが、但し

$$3 \leq k \leq 100 \text{ および } 1 \leq n \leq 100$$

の値を満足するものとする)

で表される化合物を使用する特許請求の範囲第6項記載の方法。

9. 焼成温度が $300^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ である特許請求の範囲第6項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸化チタン基材表面にシリカ系皮膜を担持した光半導体とその製法に関する。

この光半導体は光殺菌剤として化粧品、医薬品、包装材料、センサーに用いることができるだけでなく、光脱臭剤への利用や汚水処理等にも応用可能である。また、光触媒として水の分解による水素発生、更にアミノ酸やペプチドの合成に利用することもできる。

皮膚上に存在するアクネ菌を不活性にする成分として薬剤を配合すると、その生理作用が皮膚に悪影響を与える場合がある。一方、白金黒／二酸化チタン系の光半導体は色が黒いので粉白粉には多量に配合することができず、又白金それ自体の皮膚への安全性にも問題があり、使用することは困難であった。

従って、本発明の目的は、生活用品等に安全に利用することのできる白色の光半導体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

前記の目的は、本発明により、酸化チタン基材の表面にシリカ系皮膜を担持する光半導体によって達成することができる。

すなわち、第1の本発明は酸化チタン基材の表面にシリカ系皮膜を担持してなる光半導体である。

本明細書において「光半導体」とは、電気伝導性が金属と絶縁体の中間にある半導体で、電解液中で表面に光を照射すると光効果を生ずるもの

(従来の技術)

二酸化チタンはそれ自体が光半導体であり、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光で照射されると、伝導帯には電子が発生し、価電子帯には正孔が生じる。このエネルギーに富んだ電子および正孔によって生じる電子移動反応により、殺菌効果を示したり、様々な化学反応を起こさせることができる。特に二酸化チタンの場合には、微粒子にして白金や酸化ルテニウムを担持させると光触媒能が著しく向上することが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来用いられてきた白金黒／二酸化チタン系などの光半導体では、光触媒能は確かに向上しているが、色が黒くなること、コストが高いこと、経時で活性が低下してしまうこと、安全性が充分でないこと等の問題点があった。従って、触媒反応などに用いることはできても、生活用品等への利用は不可能に近かった。例えば、アクネ抑制性の化粧料の調製を企図した場合に、

であり、光励起条件下で酸化還元反応や電極反応等を生じるものを意味する。

本発明で用いる酸化チタン基材は二酸化チタン、低次酸化チタンまたはそれらの混合物からなる。二酸化チタンは、結晶型がアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型のいずれでもよく、これらの混合体でもよい。低次酸化チタンとは、 TiO_n において n が2未満のものをいう。酸化チタン基材の形状は任意のものであることができるが、一般に粉末状基材を使用する。好ましい基材粉末の粒子径は $0.08 \sim 10 \mu$ 、特に $0.01 \sim 1 \mu$ である。

本発明の光半導体表面を被覆するシリカ系皮膜はケイ素と酸素とから本質的に構成されるケイ素酸化物、または基材表面の酸化チタンと更に結合したケイ素と酸素とチタンとから本質的に構成されるケイ素・チタン複合酸化物からなる。更に、 $\text{Si}-\text{C}$ を含むケイ素・炭素複合体を含んでいてもよい。前記のケイ素酸化物におけるケイ素：酸素のモル比は1：約(1.5～2.5)であり、前記のケイ素・チタン複合酸化物におけるケイ素：チタン：

酸素のモル比は1:約(0.1~9.0):約(1.5~2.0)である。一般に、前記のシリカ系皮膜は、基材との境界面が前記ケイ素・チタン複合酸化物からなり、その他の部分はケイ素酸化物からなる。前記皮膜の厚さは500Å以下、好ましくは4Å~100Åである。また、シリカ系皮膜は、光半導体の重量を基準として、約0.1~30重量%好ましくは1.0~10.0重量%の量で光半導体上に担持されている。担持量は酸化チタン基材の比表面積によって異なり、比表面積の大きいもの程担持量は大きくなるが、通常用いられる粒子径10μ以下の基材においても0.1重量%では担持量が少なく効果があられない。また30%重量以上ではシリカ系皮膜が厚くなるので同様に効果がなくなる。

本発明にかかる光半導体は白色で人体に対する安全性が高いので医薬品、化粧品等に用いることができる。光を照射した時の殺菌効果は大腸菌、アクネ菌など多種の菌に対して有効であり、この作用により、塗布箇所の滅菌が可能である。また、光触媒作用としても選択的な酸化を行うことがで

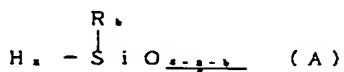
き、触媒としての利用も可能である。

第2の本発明は前記の光半導体を得る製法であって、その製法は酸化チタン基材の表面にケイ素化合物を被覆した後で焼成することからなる。

本発明方法では、最初に酸化チタン基材の表面にケイ素化合物の被覆層を形成する。被覆層の形成は、酸化チタン基材に対してケイ素化合物を固相、液相または気相の状態で接触させることによって行なう。均一で薄い被覆層を形成することのできる方法を使用することが好ましい。

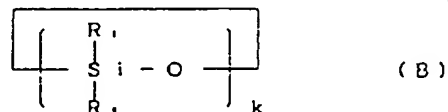
ケイ素化合物として無機ケイ素化合物例えば水ガラス等を使用することができる。しかしながら、有機ケイ素化合物を使用することが好ましい。有機ケイ素化合物としては、クロロシランやアルコキシシランのようなシラン類や様々な官能基を有したシロキサン類を用いることができる。シロキサン類としては、例えばヒドロキシ変性、アミノ変性、カルボキシル変性、エポキシ変性、メタクリロキシ変性、フッ素変性、メルカプト変性、アルキル変性、フェニル変性などのシロキサン類を

用いることができる。この中でも、Si-Hを有するポリシロキサンが酸化チタン基材上で均一な被覆層を形成することを本発明者らは見出した。すなわち、ケイ素化合物として式

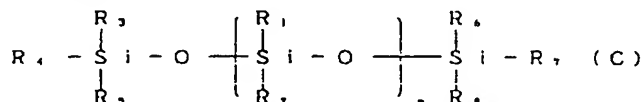


(式中、Rは一価の有機基であり、aは1または2であり、そしてbは0、1または2であるが、但しaとbとの和は3を越えないものとする)で示される単位少なくとも1個を1分子中に有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いれば、基材上でSi-H基同志が架橋してSi-O-Siの結合が生じシリコン重合体を得られる。本発明者らが見出したところによれば、Si-H基同志の架橋は酸化チタン基材表面に存在する活性点の作用によって進行するので、触媒の添加は全く不必要である。こうして形成されるシリコン被覆層をもつ酸化チタン基材を焼成すると、均一で薄いシリカ系皮膜を担持する光半導体を得

られる。本発明では、薄く均一なシリカ系皮膜で基材表面全体を覆うことが最も好ましい。薄く均一なシリカ系皮膜を基材表面全体に形成するためには、従来の水ガラスで基材を被覆してから焼成する方法などでは不充分である。最初に、基材をケイ素化合物で処理して、基材上にケイ素化合物の均一な被覆層を形成し、焼いてそれを焼成する方法が最も有効である。酸化チタン基材上にケイ素化合物を均一に被覆する方法としては、式



または式



(上記各式中、R₁~R₄は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、kおよびnはそれぞれ正の整数であ

るが、但し

$$3 \leq k \leq 100 \text{ および } 1 \leq n \leq 100$$

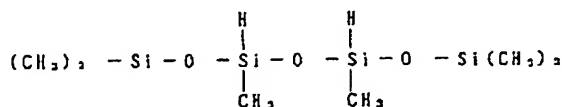
の値を満足するものとする)

で表されるシリコン化合物1種または2種以上を使用して酸化チタン基材上で重合させる方法がある。この場合、シロキサン結合の開環重合のみでもある程度の重合が可能であるが、上述したようにSi-H基を有するものはさらに重合が良好に起こる。

式(B)の化合物としては、ジハイドロヘキサメチルシクロテトラシロキサン、トリハイドロペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラハイドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジハイドロオクタメチルシクロペンタシロキサン、トリハイドロヘプタメチルシクロペンタシロキサン、テトラハイドロヘキサメチルシクロペンタシロキサン、ペンタハイドロペンタメチルシクロペンタシロキサンのように1分子中に水素原子が二個以上存在するものが望ましい。また、水素原子が多すぎるとケイ素原子に二個の水素原子が結合する

ものができるので入手が困難である。

式(C)の化合物も同様に1分子中に水素原子が二つ以上存在するもの、例えば式



の化合物等が望ましい。

前記の式(B)または式(C)の化合物による基材の処理は液相で行なう以外に、ボールミルを用いた固相でも行うことができるが、固相の場合には粒子形等が変化することがあり注意を要する。

最も好ましい処理方法は以下の方法である。式(B)で $k=3\sim7$ の揮発性環状シリコンの1種または2種以上および/または式(C)で $n=0\sim6$ の揮発性直鎖シリコン1種または2種以上と酸化チタンとを各別の開放容器に入れ、これらの容器を共通の密閉系に放置しておくことと揮発性シリコンが酸化チタン表面に分子状で吸着する。揮発性シリコンによる基材の気相処理は、開放系で行なうこともできる。この場合には、前記の

揮発性シリコンを適当なキャリアガスで基材上に運ぶのが好ましい。

この状態では揮発性シリコンがその温度での分圧で揮散し、酸化チタンの上で吸着平衡を保っている。ここで基材表面に重合活性がなければ、基材を取出したときに揮発性シリコンが脱着して基材は元の表面に戻る。しかし、重合活性があれば、シリコン化合物が基材上で重合する。重合すると、基材表面の揮発性シリコンの分圧が下がるので、容器中の揮発性シリコンがさらに揮発して基材上に供給される。

表面で重合を起こすためには一般に熱を用いるか、または重合用触媒を用いるが、本発明者らの得た知見によると、酸化チタン表面にはSi-H基同志を架橋しSi-O-Siの結合を生成させる触媒作用のあることがわかった。すなわち、酸化チタン表面に吸着した揮発性シリコンは、この表面活性によって次々と架橋した網目状のシリコン樹脂を形成する。このようにして基材表面がシリコン樹脂で被覆されると、酸化チタン表

面の表面活性点が封鎖されてしまい、その後の吸着、架橋反応が進行せず被覆層の形成が停止する。その後脱気すると、未反応の揮発性シリコンが除去され、シリコン樹脂のみで被覆された酸化チタン基材が得られる。

こうして得られるケイ素化合物被覆層をもつ酸化チタン基材を、続いて焼成工程にかけ、前記基材表面にシリカ系皮膜を形成する。焼成温度は300~1100℃好ましくは400℃~800℃である。

300℃以下ではメチル基等の有機基が残存し、1100℃以上では基材の凝集が生じるため好ましくない。焼成時間は2~24時間である。焼成雰囲気は空气中、真空中、窒素気流中、アンモニア気流中、水素気流中のいずれでも良い。空気気流中で焼成すると基材は二酸化チタンになる。空気気流中以外の場合には低次酸化チタンが生成し、またアンモニア気流中では窒化チタンや窒化ケイ素が一部に形成される場合があるが、いずれの場合にも焼成生成物を光半導体として用いることができる。

こうして得られる本発明の光半導体の成分構成は、X線光電子分光分析、赤外分光分析、X線回折等によって推定することができる。

本発明の光半導体は白色で、光殺菌作用、光触媒作用等に優れており、また白金担持二酸化チタンと比較して経時での劣化が少ないものである。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これは本発明を限定するものではない。

製造例 1

(1) 二酸化チタン微粒子($0.025\mu\text{m}$)100gとテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン20gとを別々の小容器に入れ、それらの小容器を室温で密閉容器にて放置した。96時間後に二酸化チタン微粒子を取り出し重量を測定したところ107.85gのシリコン処理二酸化チタン微粒子が得られ、さらに50℃の乾燥器に24時間放置したところシリコン処理二酸化チタン微粒子104.80gが得られた。

ギーとが観察され、表面にチタンの酸化物、すなわち酸化チタンが存在していることを示している。第1図の(b)は、焼成前のシリコン処理二酸化チタンの測定結果であり、(c)は500℃で焼成した生成物の測定結果である。いずれの場合にもTiやOに起因する結合エネルギー以外にSi_{2s}軌道およびSi_{2p}軌道が観察され、Si化合物が表面に存在することを示している。(b)と(c)とにおいてはSi_{2p}軌道はいずれも102.3eVを示し差が認められなかった。

(b)と(c)との構成比を光電子スペクトルから求めたところ、(b)はTi=14.58, O=52.54, C=24.09, Si=8.08, (c)はTi=14.78, O=57.49, C=20.67, Si=7.06であり、焼成によってCが減少しOが増加していることがわかった。これは、(b)におけるシリコンのSi-CH₃基が焼成によりSi-Oの結合に変化したことを示しているものと思われる。

(3) 前記製造例1(1)の各工程段階の生成物について赤外分光光度計による検討を行った。

このシリコン処理二酸化チタン微粒子を電気炉中において空気存在下で500℃で120分間焼成したところ、シリカ系皮膜をもつ二酸化チタン微粒子104.50gが得られた。

(2) 前記製造例1(1)の各工程段階での生成物の構成について、X線光電子分光分析装置で解析を行った。

分析装置としてはアルバック・ファイ社製ESCA-5300を、X線源としては15KVデュアルアノードMg 300Wを、エネルギー分析器としては半球静電型分析器(SCA)を、検出器としてはPSD(ポジション・センシティブ・ディテクタ)をそれぞれ用いた。結合エネルギーはC_{1s}の値を標準として補正して行い、0~1000eVの範囲で測定を行った。

X線光電子分光分析の結果を第1図に示す。第1図において、(a)は二酸化チタンの測定結果を示す。Tiのオーজে(Ti_{2p})、Ti_{2s}軌道およびTi_{2p}軌道を示す結合エネルギーとOのオーজে(O_{2p})およびO_{2s}軌道を示す結合エネルギー

赤外分光光度計としてはDisilab社製FTS-15Cを用いた。測定は、試料100mgとKBr粉末900mgとを均一に混合し、拡散反射スペクトル測定用セルにつめ、以下の条件で実施した。

分解能: 1cm^{-1}

積算回数: 100回

第2図に赤外吸収スペクトルを示す。(a)は二酸化チタンのスペクトルを示し、(b)は焼成前のシリコン被覆二酸化チタンのスペクトルを示す。(b)には、(a)にみられない 1270cm^{-1} のSi-CH₃に起因する吸収と 2170cm^{-1} のSi-H基に起因する吸収とがみられる。このことから、(b)の焼成前微粒子はSi-CH₃およびSi-Hを有するシリコンで確実に被覆されていることがわかる。

これに対して、焼成生成物のスペクトルを示す(c)にはSi-CH₃およびSi-Hに起因する吸収が共に消失し、代わりに $3700\sim 3800\text{cm}^{-1}$ の吸収が現れる。この吸収はSi-OHに起因するものと思われる。従って、前記(2)の光電子ス

ベクトルの結果から、焼成生成物の表面にSiが確実に存在していることが分かっているので、焼成生成物の表面には無機物のSi化合物であるSiO₂が生成していることが推定される。

(4) 前記製造例1(1)の各工程段階の微粒子についてX線回折による検討を行った。

X線回折は日本電子社製JRX-12V-Aを用い、ターゲットはCu(K α 線)で40KV、100mAで行った。フィルターはモノクロメーターを、ディテクターはSCを用いた。第3図に焼成生成物のX線回折結果を示す。この結果から実施例1(1)の焼成生成物の主成分は二酸化チタンであり、アナターゼ型の方がルチル型よりも多いことがわかる。このX線回折パターンは、未処理二酸化チタンおよび焼成前シリコン被覆二酸化チタンでもそれぞれ同じであり、500℃の焼成では元のアナターゼ型：ルチル型の比が変化しないことを示している。また、焼成によって生成したシリカ系化合物はX線回折で観察されなかったので、微量であることが分かる。

第1表：大腸菌の生菌数の変化

添加した粒子	光照射	生 菌 数	
		0 分後	180 分後
なし	○	3.5×10^3	2.8×10^3
二酸化チタン	○	3.5×10^3	6.3×10^3
製造例1(1) の焼成生成物	○	3.5×10^3	1.5×10^3
製造例1(1) の焼成生成物	×	3.5×10^3	2.7×10^3

(単位：cells/ml)

第1表から明らかなように、添加物のない細胞懸濁液に光を照射した場合も、製造例1(1)の焼成生成物を添加して光を照射しなかった場合も、180分後の生菌数はほとんど変化していない。それに対し、二酸化チタン微粒子を加えて光照射を行った場合には明らかに生菌数が減少し、製造例1(1)の焼成生成物を加えて光を照射した場合には生菌数が更に大幅に減少していることがわかる。このことから本発明による光半導体が光の照射を受けた場合に有効な殺菌力を示すことは明らかである。

以上のことから、実施例1(1)の焼成生成物は主成分が二酸化チタン(アナターゼ型>ルチル型)であり、表面に薄いシリカ系皮膜を有したものであることが推定できる。

殺菌活性試験例

(a) 大腸菌に対する光殺菌活性

予め24時間肉汁培地(pH7)にて前培養した大腸菌(*Escherichia coli* ATCC8739)を0.1Mリン酸緩衝液(pH7)に懸濁し、 3.5×10^3 cells/mlの細胞懸濁液を調製した。一方、100ml三角フラスコに二酸化チタン微粒子(0.025 μ m)または前記製造例1(1)で調製した本発明の光半導体粒子を50mg入れ、上記の細胞懸濁液30mlを加えた。これらの三角フラスコを緩やかに振とうさせながらハロゲンランプにて光照射を行い(約10000ルクス)、180分後の生菌数をコロニー法によって測定した。これらの実験は室温において行った。結果を以下の第1表に示す。

かである。

(b) アクネ菌に対する光殺菌活性

予め48時間GAM寒天培地(pH7.3)にて前培養したアクネ菌(*Propionibacterium acnes* ATCC11827)をM/15リン酸緩衝液(pH7.2)に懸濁し、 8.3×10^3 cells/mlの細胞懸濁液を調製した。一方、100ml三角フラスコに酸化チタン微粒子(0.025 μ m)または前記製造例1(1)で調製した本発明の光半導体粒子を10mg入れ、上記の細胞懸濁液30mlを入れた。これらの三角フラスコを緩やかに振とうさせながら蛍光灯にて光照射を行い(約6000ルクス)、30分間後、60分間後および90分間後の生菌数をコロニー法にて測定した。これらの実験は37℃にて行った。結果を以下の第2表に示す。

以下余白

第2表: アクネ菌の生菌数の変化

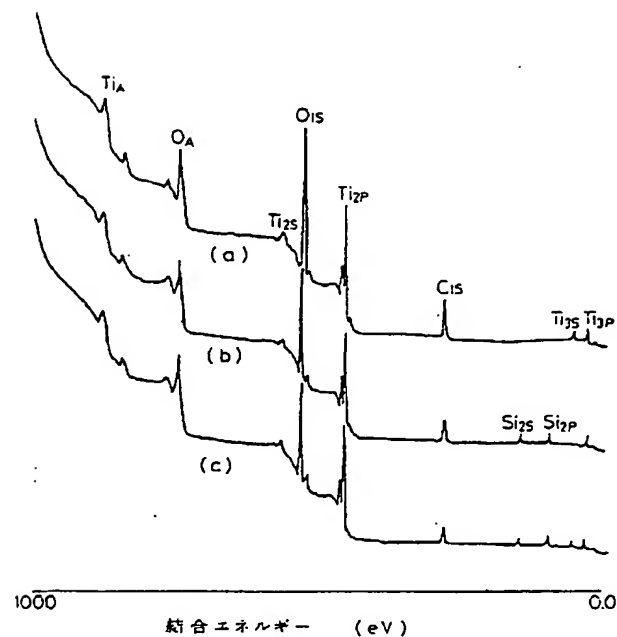
添加した粒子	光照射	生 菌 数			
		0分後	30分後	60分後	90分後
なし	○	8.3×10^5	3.2×10^5	2.7×10^4	1.2×10^2
二酸化チタン	○	8.3×10^5	2.5×10^5	1.2×10^5	1.0×10^5
製造例1(I) の焼成生成物	○	8.3×10^5	5.1×10^4	2.5×10^4	0
製造例1(I) の焼成生成物	×	8.3×10^5	4.0×10^5	1.2×10^5	3.9×10^4

(単位: cells/ml)

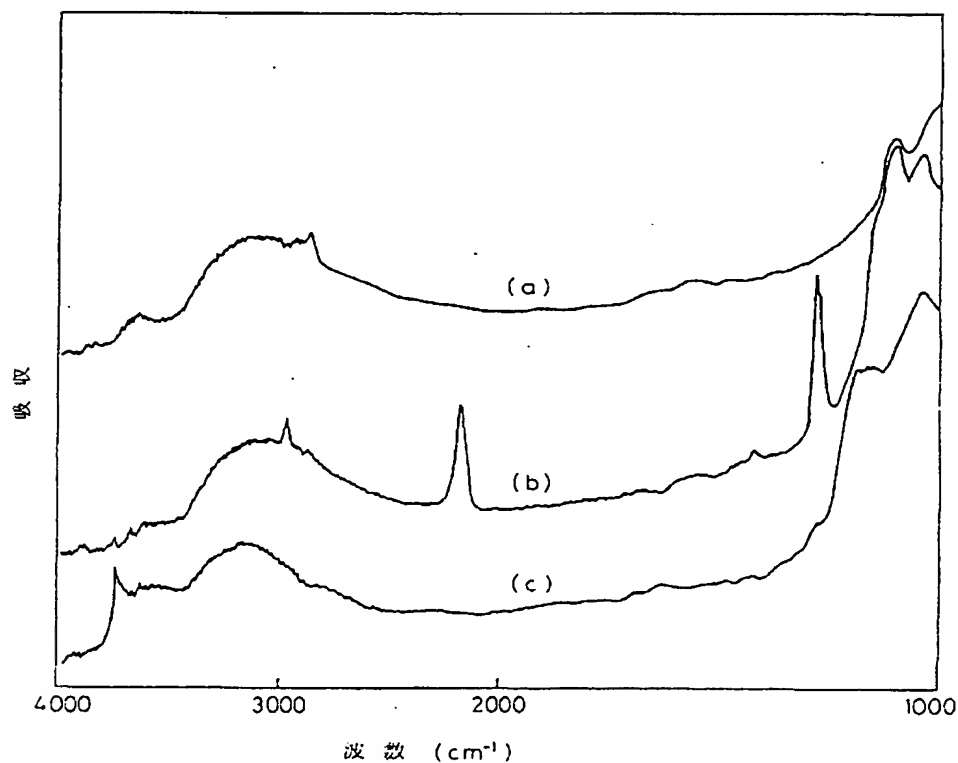
第2表から明らかなとおり、アクネ菌の場合にも大腸菌の場合と同様の結果が得られた。しかしながら、大腸菌の場合よりも二酸化チタンとの差が大きく、未処理の二酸化チタンよりも光殺菌作用が強いことがわかる。

4. 図面の簡単な説明

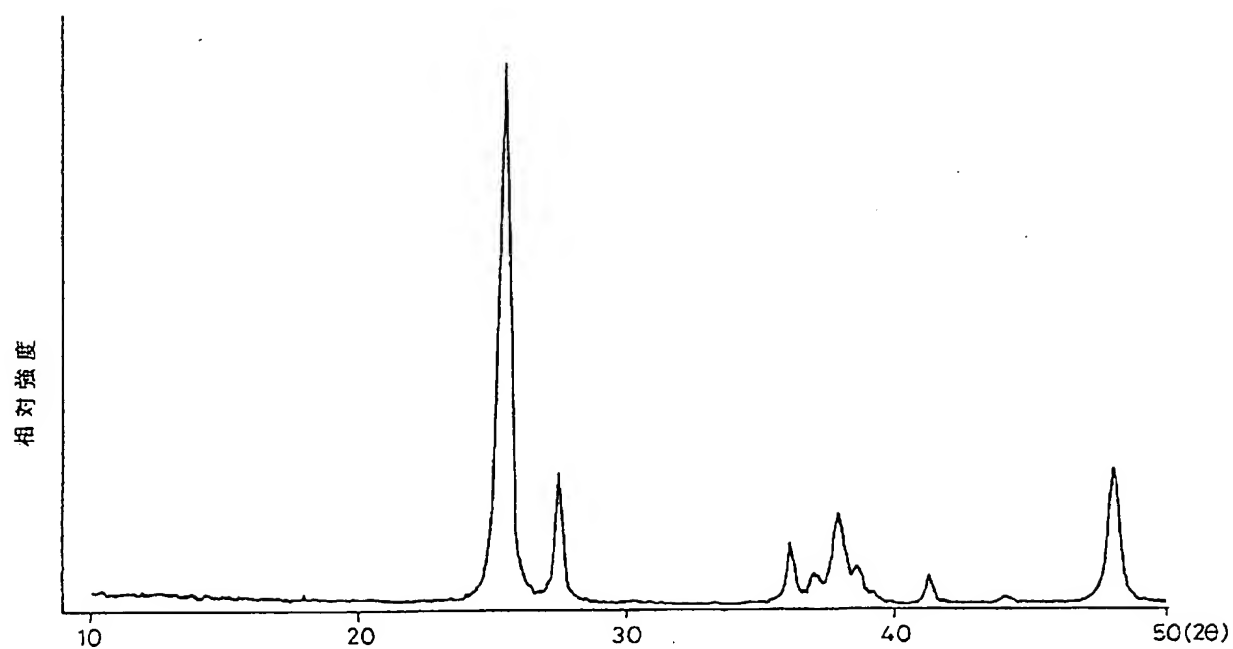
第1図はX線光電子分光分析の結果を示すグラフ、第2図は赤外吸収スペクトルを示すグラフ、そして第3図はX線回折の結果を示すグラフである。



第1図



第2図



第 3 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.